



TITLE:

格子気体の液相-固相転移(「配位相
転移の研究」,基研長期研究計画)

AUTHOR(S):

桂, 重俊

CITATION:

桂, 重俊. 格子気体の液相-固相転移(「配位相転移の研究」,基研長期研究計画). 物性研究 1975, 24(1): A54-A59

ISSUE DATE:

1975-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88985>

RIGHT:

れる。(b)の理由は、 α の大きなイオンほど他をよく捕え、散乱過程をさまたげるであろう。

この意味では自己拡散係数は最も直接的情報を与えるであろう。アニオンとカチオンの自己拡散係数の活性化エネルギーの平均値 ΔH_D に関し $(\Delta H_D / RT_m) / (n_1^{\ell} \alpha^{1/3}) = \text{constant}$ が言える。しかし自己拡散係数に関しては測定データがまだ不足である。

§ 4 むすび

非対称電場の中でイオンは時々刻々と変形し、それが拡散機構を大きく支配するという意味で液体の本性と非常に関連あると考えられる。しかし現在のところ理論的には等方的相互作用しか取りあつかっていない。時間的に変化する local なイオンの歪みを取り入れ単純化したモデルはないだろうか。さらに特殊な非対称電場の中におかれたイオンの変形を理論的に計算してみる必要があろう。また上記のような定容下での諸物性値（特に自己拡散係数）が十分実験される必要もある。例えば我々は現在トレーサー法を用いアルカリフッ化物中の F イオンの自己拡散係数を測定している。

参 考 文 献

- 1) 古川・大野：“単原子液体および単純イオン性液体” 物性研究 19 No.5 B35 (1973)
- 2) K. Furukawa : Discussion Faraday Society 32 53 (1962)
- 3) 古川：“熔融塩の構造” 電気化学セミナー 「高温電気化学」 (1967)

格子気体の液相－固相転移

東北大学工学部 桂 重 俊

気相－液相転移は強磁性－常磁性転移に、固相－液相転移は反強磁性－常磁性転移に対比して理解されている。

本研究会では、1) 1st neighbor が soft core の lattice gas 及び、2) 2nd

neighbor が attraction の hard core の lattice gas を Bethe 近似 (有限 Bethe 格子の厳密解) について述べた。¹⁾ 1) は物性研究 10月号に書いたもので, 2) について述べよう。

2nd order の Bethe 近似 (2nd neighbor interaction のある infinite Bethe lattice の exact solution) で考える。2nd neighbor interaction のある Bethe lattice の magnetic property を求める formulation は ref. 2にあるのでその結果を用いる。まず磁性の問題を考え, 最近接相互作用を J , α sublattice の第2近接相互作用を J' , β sublattice のそれを J'' とする。無限 Bethe 格子の “並進対称性” を用いると外部磁場 H を与えたとき, 磁化 $\langle \sigma \rangle$ は4種の有効磁場 $H_{\alpha+}^*$, $H_{\alpha-}^*$, $H_{\beta+}^*$, $H_{\beta-}^*$ をパラメタとして表わされ, この4種の有効磁場の間の関係式として4つの方程式が導かれる。

$$\begin{aligned} e^{-J/kT} &= x, & e^{-J'/kT} &= \xi, & e^{-J''/kT} &= \eta, \\ e^{-2mH/kT} &= y, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \exp(-2mH_{\alpha\pm}^*) &= \ell_{\alpha\pm} \\ \exp(-2mH_{\beta\pm}^*) &= \ell_{\beta\pm} \end{aligned} \quad (2)$$

$\ell_{\alpha\pm}$ 等の代りに

$$u_{\alpha\pm} \equiv x \eta^2 \ell_{\alpha\pm} \quad u_{\beta\pm} \equiv x \xi^2 \ell_{\beta\pm}$$

を用い, first neighbor に対して hard core limit ($x \rightarrow \infty$, $\ell \rightarrow 0$, u finite) をとると, 有効磁場間の関係式 (KT 5, 6) より

$$\begin{aligned} \frac{u_{\alpha-}}{u_{\alpha+}} &= \frac{1 + u_{\beta+}^2 \xi^{-2} + 2u_{\beta+}}{1 + u_{\beta+}^2 \xi^{-6} + 2u_{\beta+} \xi^{-2}}, \\ \frac{u_{\beta-}}{u_{\beta+}} &= \frac{1 + u_{\alpha+}^2 \eta^{-2} + 2u_{\alpha+}}{1 + u_{\alpha+}^2 \eta^{-6} + 2u_{\alpha+} \eta^{-2}} \end{aligned} \quad (3)$$

が得られる。これより $u_{\alpha-}$, $u_{\beta-}$ を消去する。以下, $u_{\alpha+}$, $u_{\beta+}$ を単に u_{α} , u_{β} と記し, $\xi = \eta$ の場合を考える。fugacity z は

$$\begin{aligned}
 z &= y x^3 \eta^6 = y x^3 \xi^6 \\
 &= u_{\alpha+} \frac{(1 + u_{\alpha+}^2 \eta^{-2} + 2u_{\alpha+})^2 (1 + u_{\beta}^2 \xi^{-2} + 2u_{\beta+})}{(1 + u_{\alpha+}^2 \eta^{-6} + 2u_{\alpha+} \eta^{-2})^2} \\
 &= u_{\beta+} \frac{(1 + u_{\beta+}^2 \xi^{-2} + 2u_{\beta+})^2 (1 + u_{\alpha+}^2 \eta^{-2} + 2u_{\alpha+})}{(1 + u_{\beta+}^2 \xi^{-6} + 2u_{\beta+} \xi^{-2})^2} \quad (4)
 \end{aligned}$$

で与えられる。(3) と (4) より fugacity z が与えられたとき, u_{α} , u_{β} を求めることができる。(4) は明らかに $u_{\alpha} = u_{\beta} = u$ の解をもち, これが fluid phase を与える (4) の $u_{\alpha} \neq u_{\beta}$ の解が solid phase である。

一方, Sublattice density $\rho_{\alpha} = \frac{1 - \sigma_{\alpha}}{2}$, $\rho_{\beta} = \frac{1 - \sigma_{\beta}}{2}$ は (KT 5, 8') に hard core limit をとることにより,

$$\begin{aligned}
 \rho_{\alpha} &= [u_{\alpha}(u_{\alpha}^2 \xi^{-6} + 2u_{\alpha} \xi^{-2} + 1)(u_{\beta}^2 \xi^{-2} + 2u_{\beta} + 1) \\
 &\quad / \{ (u_{\alpha}^2 \xi^{-2} + 2u_{\alpha} + 1)(u_{\beta} \xi^{-2} + 1)[u_{\beta}^2 \xi^{-4} + (3 - \xi^{-2})u_{\beta} + 1] \\
 &\quad + u_{\alpha}(u_{\alpha}^2 \xi^{-6} + 2u_{\alpha} \xi^{-2} + 1)(u_{\beta}^2 \xi^{-2} + 2u_{\beta} + 1) \} \quad (5)
 \end{aligned}$$

で与えられる。 ρ_{β} は上式で $\alpha \leftrightarrow \beta$ により得られる。

fluid phase では (4), (5) で $u_{\alpha} = u_{\beta}$ とおき

$$\rho = \frac{u(u^2 + 2u\xi^4 + \xi^6)}{2u^3 + 5u^2\xi^4 + 4u\xi^6 + \xi^6} \quad (6)$$

$$\frac{p_f}{kT} = \int_0^u \frac{u(u^2 + 2u\xi^4 + \xi^6)}{2u^3 + 5\xi^4 u^2 + 4\xi^6 u + \xi^6} \left(\frac{1}{u} + 6 \frac{u + \xi^2}{u^2 + 2u\xi^2 + \xi^2} \right) du$$

$$- 4 \frac{u + \xi^4}{u^2 + 2u\xi^4 + \xi^6} du \quad (7)$$

が得られる。

solid state では

$$F(u) = u \frac{u^2 + 2u\xi^2 + \xi^2}{(u^2 + 2u\xi^4 + \xi^6)^2} \quad (8)$$

とおくと, (4) より $F(u_\alpha) = F(u_\beta)$, $u_\alpha \neq u_\beta$ であるから $F(u_\alpha) = F(u_\beta)$ の分母を払って $u_\alpha - u_\beta$ で割ると, u_α, u_β の関係として,

$$\begin{aligned} G(u, v) &= v^3 (4\xi^2 u - 4\xi^8 + 6\xi^6 - \xi^2) v^2 \\ &\quad + [4\xi^2 u^2 + (-8\xi^{10} + 8\xi^6) u - 7\xi^{12} + 4\xi^{10} + 2\xi^8] v \\ &\quad + (-4\xi^{12} u^2 - 4\xi^{14} u - \xi^{14}) = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

$$\frac{u_\alpha}{u_\beta} = u \pm (u^2 - v)^{1/2} \quad (10)$$

が得られる。ここに $v = u_\alpha u_\beta$, $u = (u_\alpha + u_\beta)/2$ である。

u を与えて (9) と (10) を解いて u_α と u_β を求め, この u_α, u_β を (5) に入れば, $\rho = \frac{1}{2} (\rho_\alpha + \rho_\beta)$ が得られる。 z は (4) を変形して

$$z = v^{1/2} \frac{[v^2 \xi^4 + 4vu\xi^6 + 4v\xi^8 + (4u^2 - 2v)\xi^6 + 4u\xi^8 + \xi^8]^{3/2}}{v^2 + 4vu\xi^4 + 4v\xi^8 + (4u^2 - 2v)\xi^6 + 4u\xi^{10} + \xi^{12}} \quad (11)$$

を用いた方がよい。 p/kT は

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} &= \int_{u_c}^u \rho \frac{d \log z}{du} du \\ \frac{d \log z}{du} &= \frac{\partial \log z}{\partial u} + \frac{\partial \log z}{\partial v} \frac{dv}{du} \end{aligned}$$

$$\frac{dv}{du} = - \frac{\partial G / \partial u}{\partial G / \partial v}$$

により求めることができる。 u_c は solid state の解が fluid phase の解とつながる点、即ち $u_\alpha \rightarrow u_\beta$ の limit である。 u_c は (9) で $v = u^2$ とおいて得られた式より、4次方程式

$$u^4 + (4\xi^2 - 2\xi^4)u^3 + (3\xi^2 - 3\xi^6)u^2 + (2\xi^6 - 4\xi^8)u - \xi^8 = 0$$

の正の実根として得られる。この点における solid phase の圧縮率の逆数は

$$\frac{\partial p / kT}{\partial \rho} = \rho \frac{d \log z}{du} \frac{du}{d\rho}$$

であるから、 $\frac{\partial \log z}{\partial u} > 0$ であれば、この点が2次の相転移を与え、 < 0 であれば、 $\rho_1 < \rho_c$ なるある ρ_1 で 1st order の相転移を与える。その境界が tricritical point で

$$\frac{\partial \log z}{\partial u} = 0$$

により与えられる。

Fig. 1 は $p-\rho$ 特性を与える 2nd neighbor が斥力の場合、solid phase としては 3 sublattice 構造が現われ得るが、これは扱っていない。実線は fluid phase、破線は solid phase である。

Fig. 2 は $p-v$ 特性である。fluid phase の等湿線に Maxwell rule を適用すると gas-liquid 転移があらわれるが、solid-fluid isotherm に Maxwell rule を適用して得られる gas-solid 転移の方が free energy が低いので liquid phase は実現されない。

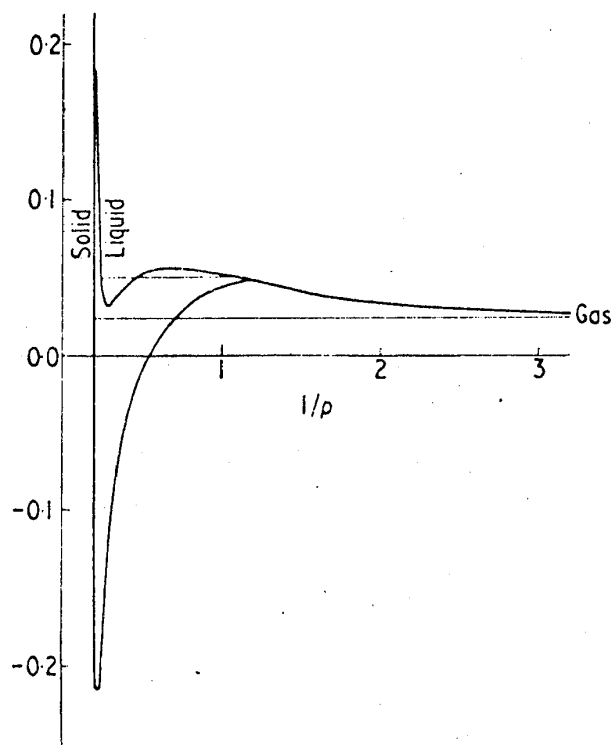
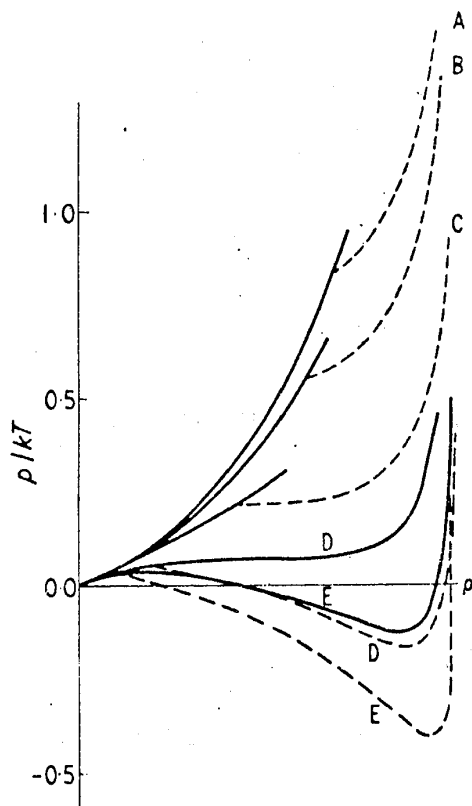


図1 A, $T/J_2 = \infty$; B, $T/J_2 = 10$
 C, $T/J_2 = 3.4125$
 (tricritical point)
 D, $T/J_2 = 1.616$
 (気相と液体の critical point)
 E, $T/J_2 = 1.25$

図2 $T = 1.5 J_2$

参 考 文 献

- 1) S. Katsura, J. Phys. A, 1975 No. 2 or 3
- 2) S. Katsura and M. Takizawa, Prog. Theor. Phys. **51**, 82 (1974)